



[A] TIIVISTELMÄ - SAMMANDRAG

S U O M I - F I N L A N D

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(11) (21) Patenttihakemus - Patentansökan 931584

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 04B 16/02, 16/06, 28/00, D 21H 17/70

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 07.04.93

(24) Alkupäivä - Löpdag 07.04.93

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 08.10.93

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

07.04.92 FR 9204474 P

(71) Hakija - Sökande

1. Aussedat-Rey, 1, rue du Petit Clamart, BP 05, 78141 Velizy Villacoublay Cedex, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Cousin, Laurent, 3, rue des Cols-Verts, 74940 Annecy le Vieux, France, (FR)

2. Mora, Fernand, Sallenoves, 74270 Frangy, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kuituihin ja täyteaineisiin perustuva uusi komposiittituote ja menetelmä tällaisen uuden tuotteen valmistamiseksi  
Ny kompositprodukt baserad på fibrer och fyllmedel och förfarande för tillverkning av en dylik ny produkt

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee uutta komposiittituotetta, joka koostuu kuitukiteisestä heterogeenisestä rakenteesta, joka koostuu: toisaalta suuresta määrästä kuituja, joilla on laajennettu ominaispinta ja hydrofiilinen luonne, ja joiden pinnalla on oleellinen määrä mikrofibrillejä, ja toisaalta saostetun kalsiumkarbonaatin kiteistä (PCC), jotka ovat oleellisesti järjestäytyneet rakeiden ryhmiksi, joiden pääosa vangitsee mikrofibrillit ja on liittynyt niihin suoraan mekaanisella sidoksella, jolla komposiittituotteella on sovel-lutuksia rakennusmateriaalien ja paperinvalmistuksen aloilla.

Uppfinningen avser en ny kompositprodukt bestående av en fiberkristallin heterogenisk struktur bestående av: å ena sidan ett stort antal fibrer med en ökad specifik yta och hydrofilisk karaktär, och som innehåller ett väsentligt antal mikrofibriller på sin yta, och å andra sidan av kristaller av ett utfällt karbonat (PCC), som är väsentligt organiserade till grupper av granuler, vars huvuddel fångar mikrofibrillerna och är bunden till dem direkt med en mekanisk bindning, vilken kompositprodukt har tillämpningar på området av byggnadsmaterialer och pappers-tillverkning.

Uusi komposiittituote, joka perustuu kuituihin ja täyteaineisiin, ja menetelmä tällaisen uuden tuotteen valmistamiseksi - En ny kompositprodukt på bas av fibrer och fyllnadsämnen, och ett förfarande för framställning av en sådan ny produkt

Tämä keksintö koskee kuitupohjaisten tuotteiden alaa, joihin tuotteisiin on välttämätöntä sisällyttää täyteaineita, yleensä mineraalitäyteaineita, määrättyjen fysikaalisten ominaisuuksien antamiseksi niille tai muuten niiden valmistuskustannusten alentamiseksi.

Esimerkkejä, jotka pitäisi mainita, ovat materiaalit, joita käytetään erityisesti rakennusosalalla ja joilla on stabiilius-, inerttisyys- ja liekinkesto-ominaisuudet, ja joita voidaan käyttää panelien, levyjen, arkkien, tiilien tai tiiliskivien muodossa.

Olisi mainittava myös paperinvalmistusala paino-/kirjoituspaperien, koristepaperien, liekehtimättömien paperien ja vastaavien valmistukseen.

Tällaisille tuotteille on pitkään ollut ymmärrettyä tarvetta, ja tekniikan tasolla on ollut erilaisia menetelmiä niiden saamiseksi. Voidaan ajatella, että valmistusteknikka koostuu pääasiassa suspension, yleensä vesipohjaisen suspension valmistamisesta osaksi jalostetuista kuiduista, joihin lisätään täyteainetta hienojakoisista mineraalituotteista, kuten kalsiumkarbonaatista, jonka hiukkaskoko on esimerkiksi välillä 0,5 ja 10  $\mu\text{m}$ .

Ongelma, joka on tällaisessa tekniikassa ratkaistava, on että sidoksen muodostaminen kuitujen ja mineraalitäyteaineiden välillä niin, että saadulle tuotteelle, joka saadaan kun ainakin osa vesipohjaisesta väliaineesta on poistettu, on lujuus tai koheesio, joka on sopuoinnussa käytön aikana

muodostuvien rasitusten, yleensä mekaanisten rasitusten kanssa.

- 5 Tähän mennessä ainoa käytetty menetelmä koostuu yhden tai usean retentioapuaineen sisällyttämisestä suspensioon, jonka retentioapuaineen tarkoitus on sitoa mineraalitäyteaineet kuituihin. Esimerkiksi, polyakryyliamidia käytetään yleisesti kalsiumkarbonaatin sitomiseksi selluloosakuituihin.
- 10 Tällaista tekniikkaa voidaan pitää sitomistehtävään tyydyttävänä, vaikkakin lisättyjen täyteaineiden %-osuus on rajallinen. Toisaalta tällainen tekniikka kärsii määrättyistä haitoista, joiden poistaminen olisi erityisen toivottavaa.
- 15 Ensimmäinen haitta koskee huomattavaa ylimääräistä tuotantokustannusta, joka johtuu retentioapuaine(id)en läsnäolosta, jotka ovat kalliita tuotteita.

- 20 Toinen haitta johtuu siitä seikasta, että vedenpoistoprosessiin, tai prosessiin vesifaasin poistamiseksi, liittyy merkittävä retentioapuaine(id)en samoin kuin mineraalitäyteaineiden poistaminen, jotka menetetään lopullisesti. Tästä on tuloksena taloudellinen menetys, joka voidaan luokitella oleelliseksi, ja myös, ennen kaikkea, ympäristön saastuminen, jota voidaan vastustaa vain jätevedenpuhdistuslaitoksen avulla.
- 25

- 30 Tällaisen laitoksen kokoonpanolla ja toiminnan ylläpidolla on puolestaan haitallinen vaikutus tällaisten tuotteiden tuotannon taloudelliseen tasapainoon.

Retentioapuaine(id)en läsnäolo on myös vastuussa pohjan läpinäkemisen huononemisesta paperinvalmistusalalla.

- 35 Eräs toinen tunnettu tekniikka mineraalitäyteaineiden sisällyttämiseksi kuitupohjaiseen selluloosasubstraattiin on tekniikka, joka kuvataan kansainvälisessä PCT-patenttihakemuk-

sessä WO9215754, joka on julkaistu tämän patenttihakemuksen prioriteettipäivämäärän jälkeen.

5 Tässä väliinsovitetussa patenttihakemuksessa kuvataan menetelmä, joka koostuu selluloosamassakuitumassan, vedettömän ja keräyspaperimassaksi luokitellun, sisältäen 40 - 95 paino-% vettä, alistamisen käsittelylle, jossa se saatetaan kontaktiin kalkin kanssa ja jossa kaasumaista  $\text{CO}_2$ :ta injisoidaan kalkkikäsitteltyyn massaan paineistetun jauhimen  
10 sisällä. Tämä käsittely tekee mahdolliseksi saada täyteainetta kiteisestä  $\text{CaCO}_3$ :sta, joka on paikallistunut oleellisesti selluloosakuitujen soluontelossa ja seinässä.

15 Olisi huomattava, että käsittely suoritetaan kuivassa väliaineessa eikä vesipohjaisessa nesteväliaineessa. Lisäksi saadulle komposiittituotteelle on tunnusomaista, että suurin osa kiteisestä  $\text{CaCO}_3$ :sta sijaitsee kuitujen sisällä.

20 Seurauksena mainitusta massasta saatujen paperien  $\text{CaCO}_3$ -pitos pysyy suhteellisen rajallisenä (alle 20 %), mikä on samaa luokkaa kuin retentioapuaaineita käyttävillä panostustekniikoilla saavutetut.

25 Keksinnön eräänä kohteena on voittaa edellä mainitut haitat ehdottamalla uutta komposiittituotetta, joka perustuu kuituihin ja täyteaineisiin ja joka tyydyttää edellä mainittujen kohdeiden tavoittelun ja voidaan saavuttaa turvautumatta normaalisti käytettyihin retentioapuaaineisiin.

30 Keksinnön edelleen eräänä kohteena on sallia valmistaa jopa paljon täyteainetta sisältävän komposiittituotteen, tällaisella ilmauksella yleensä ymmärrettyssä mielessä, erityisesti paperinvalmistusalalla, ts. komposiittituotteen, jossa mineraalikäyttömäärä on yli 50 paino-% kuiva-aineiden kokonaismäärästä.  
35

Edelleen keksintö koskee menetelmää tällaisen uuden komposiittituotteen saamiseksi, jota tuotetta voidaan käyttää erilaisissa sovellutuksissa.

- 5   Keksinnön mukainen uusi komposiittituote koostuu kuitukiteisestä heterogeenisestä rakenteesta, joka koostuu:
- toisaalta suuresta määrästä kuituja, joilla on laajennettu ominaispinta ja hydrofiilinen luonne, ja joiden pinnalla on oleellinen määrä mikrofibrillejä, jolloin näiden mikrofibrillien halkaisija on edullisesti alle 5  $\mu\text{m}$ , ja
  - toisaalta saostetun kalsiumkarbonaatin kiteistä (PCC), jotka ovat oleellisesti järjestäytyneet rakeiden ryhmiksi, jotka vangitsevat mikrofibrillit ja joiden pääosa on liittynyt niihin suoraan mekaanisella sidoksella.
- 10
- 15   Edelleen tämä keksintö koskee sen tyyppistä menetelmää, että siihen liittyvät oleellisesti seuraavat vaiheet:
- mikrofibrilloitujen kuitujen saattaminen kontaktiin, vesipohjaisessa väliaineessa ja kohtuullisesti sekoittaen, kalsiumionien,  $\text{Ca}^{++}$ , kanssa, joka on lisätty kalkkina, ja
  - voimakkaasti sekoittaen, karbonaatti-ionien,  $\text{CO}_3^{--}$ , lisäämisen lisättynä epäsuorasti hiilidioksidin,  $\text{CO}_2$ , injisoimisella
- 20
- 25   jossa menetelmässä, ennen  $\text{CO}_2$ :n lisäämistä: mikrofibrilloitujen kuitujen ja kalkin suspensio laimennetaan kiintoainepitoisuuteen 5 tai alle, edullisesti 4 tai alle, ja erityisen edullisesti luokkaa 2,5 paino-%, ja
- suspensio stabiloidaan lämpötilassa välillä 10 ja 50 °C,
- 30   aikaansaamaan lopulta  $\text{CaCO}_3$ :n (PCC) kiteytymisen in situ, oleellisesti järjestäytyneenä PCC-kiteiden rakeisiksi ryhmiksi, joiden kiteiden pääosa vangitsee mikrofibrillit ja on liittynyt niihin suoraan mekaanisella sidoksella.
- 35   Tämän keksinnön erilaiset muut ominaispiirteet ilmenevät seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta.

Uuden komposiittituotteen suoritusmuodot esitetään oheisiin kaavioihin viitaten.

5 Kuviot 1 - 3 ovat pyyhkäisyelektronimikroskooppi(SEM)-valokuvia, eri suurennoksilla, 40° SR:ään jalostettuihin eucalyptus-selluloosakuituihin perustuvan komposiittituotteen rakenteesta.

10 Kuviot 4 - 6 ovat samanlaisia SEM-valokuvia samasta tuotteesta, joka on saatu eucalyptus-selluloosakuiduilla, jotka on jalostettu tasolle 60° SCHOPPER-RIEGLER (SR).

15 Kuviot 7 - 9 ovat SEM-valokuvia samasta tuotteesta, joka on saatu eucalyptus-selluloosakuiduilla, jotka on jalostettu 95° SR:ään.

20 Kuviot 10 ja 11 ovat SEM-valokuvia, jotka ovat verrattavissa valokuviin 7 - 9 ja vastaavat mineraalimateriaalin suurempia käyttömääriä.

Kuviot 12 - 14 ovat SEM valokuvaia, eri suurennoksilla, komposiittituotteesta, joka perustuu mäntykuituihin, jotka on jalostettu 60° SR:ään.

25 Kuviot 15 - 17 ovat SEM-valokuvia, eri suurennoksilla, komposiittituotteesta, joka perustuu pyökkikuituihin, jotka on jalostettu 95° SR:ään.

30 Kuviot 18 ja 19 ovat SEM-valokuvia, eri suurennoksilla, komposiittituotteesta, joka perustuu synteettisiin selluloosa-asetaattikuituihin. Tässä tapauksessa käytetty tuote sisältää luonnollisesti mikrofibrillejä.

35 Kuviot 20 - 22 ovat SEM-valokuvia, eri suurennoksilla, akryylikuituihin perustuvasta komposiittituotteesta.

Kuviot 23 - 25 ovat SEM-valokuvia, eri suurennoksilla, komposiittituotteesta, joka perustuu bakteeriperäisiin selluloosakuituihin, jotka luonnollisesti sisältävät mikrofibrillejä.

5

Kuviot 26 - 28 ovat SEM valokuvat, eri suurennoksilla, jotka ovat suurempia kuin edellä olevissa valokuviissa käytetyt, PCC-kiteiden rakeista, jotka vangitsevat mikrofibrillejä.

- 10 Kuviossa 1 - 3 esitetään, vastaavilla suurennoksilla 501, 1850 ja 5070, että keksinnön mukainen uusi komposiittituote koostuu kuiturakenteesta, joka koostuu peruskuitujen 1 matosta, jotka ovat luonteeltaan hydrofiilisiä ja joilla luonnostaan tai käsittelyn kautta on määrätty ominaispinta-ala.
- 15 Viimeksi mainittu on funktio mikrofibrillien 3 lukumäärästä, joka on varustettu kunkin kuidun 1 pinnalle. Tämä mikrofibrillien kokoonpano voi esiintyä joko luonnostaan tai olla saatu käsittelyllä kuten hierrolla (fibrilloinnilla), joka koostuu kuitujen ajamisesta jauhimen levyjen tai kiekkojen
- 20 välitse tavanomaisen menettelytavan mukaisesti.

- Kuiturakenteella on ominaispiirre, että se sisältää saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) kiteitä 2, jotka ovat jakaantuneet tasaisesti ja oksastettu suoraan mikrofibrilleille 3,
- 25 edullisesti ilman rajapintaa tai sideainetta tai retentioapua aineen läsnäoloa. On tärkeää huomata, että nämä kiteet ovat järjestäytyneet rakeiden ryhmiksi, joiden pääosa vangitsee mikrofibrillit luotettavalla ja ei-labiililla mekaanisella sidoksella.

30

Kuvauksenomaisesti, kuviossa 26, suurennoksella 45000 X, ja kuvioissa 27 ja 28, suurennoksilla 51500 X, esitetään PCC-kiteiden 2 rakeet kiinnittyneinä mekaanisesti mikrofibrilleihin 3. Siten viimeksi mainitut vangitaan rakeiden mas-

35 saan.

Oli mahdollista johtaa rae/mikrofibrilli-sidoksen hienorakenne ekstrapoloimalla, erityisesti alla kuvatun testin avulla.

- 5 Testin periaate perustuu siihen, että arvioidaan ei-hydrolysoituvan selluloosan määrä, ts. selluloosan, jonka oletetaan olevan vangittuna rakeiden massassa, keksinnön mukaisessa komposiittituotteessa, joka sisältää 25 paino-% selluloosaa, joka on hierretty 95° SR:ään ja 75 paino-%:iin  
10 PCC:tä.

Testin metodologia on seuraavanlainen:

- 1 - Komposiittituotteen valmistaminen keksinnön mukaisella  
15 menetelmällä.

- 2 - Komposiittituotteen läpikotainen entsyymikäsittely: selluloosan selektiivinen entsyymaattinen hydrolyysi 40 °C:ssa ja pH 7:ssä, 6 päivän ajan, sellulaaseilla (CELLULAST 1,5 L tasolla 500 IEU/g ja NOVOZYM 342 tasolla 500  
20 IEU/g, molempia myy yhtiö NOVO ENZYMES).

- 3 - Entsyymihydrolyysijäänteen tutkiminen:

- 25 a) - Tuhkapitoisuus 400 °C:ssa = 93,8 % kuiva-aineesta. Tästä voidaan päätellä, että hydrolyysijäännös sisältää noin 5 % ei-mineraalituotteita.
- b) - Analyysi 93,8 % tuhkaa kobolttinitraattivärjäyksellä:  
30 hydrolyysijäännöksen mineraaliosa koostuu 100 %:sta kalsiitista.
- c) - Entsyymihydrolyysijäännös käsitellään laimealla suolahapolla kontrolloidussa pH-arvossa noin 7. Muodostunut CaCl<sub>2</sub>  
35 poistetaan ultrasuodatuksella, ja jäännös analysoidaan kaasukromatografialla happohydrolyysin jälkeen menetelmällä, jonka on kuvannut Saeman (TAPPI 37(8), 336-343) ja muutta-



mallalla saadut monomeerit alditoliasetaatiksi. Tämä analyyttinen tekniikka tekee näytteessä läsnä olevien neutraalien oosien määrittämisen mahdolliseksi. Siten oli mahdollista määrittää, että 3 paino-% lähtöaineselluloosasta on entsyymien ulottumattomissa ja kaikissa todennäköisyys on vangittu PCC-rakeiden sisälle, kuten esitetään esimerkiksi kuvioissa 26 - 28.

Tällainen järjestäytyminen on erilaista kuin lukuisilla tunnetuilla mineraalitäyteaineilla, joiden kiteet muodostavat suurempi- tai pienempikokoisia joukkoja kun ne integroituvat kuituverkostoksi, jolloin tämä integrointi suoritetaan retentioapuaineiden läsnä ollessa. Tällainen rakenne ei hauraudestaan johtuen yleensä tee mahdolliseksi täyteaineen kestäväää ja pysyvää pysymistä kuiduilla.

Uudella komposiittituotteella voi olla eri esitysmuotoja, kuten:

- 20 - vkesipohjainen suspensio, joka edustaa muutoksen tai käytön välituotetilaa,
- tahna, jonka kosteuspitoisuus on esimerkiksi noin 60 %, ja joka myös edustaa muutoksen välituotetilaa,
- tiivis massa, jossa on alhainen vesipitoisuus, esimerkiksi 25 noin 5 %, edustaen muutoksen välituotetilaa tai lopullista käyttötilaa,
- käsitelty tuote, johon komposiittituote sisällytetään muutoksen jälkeen.
- 30 Kuitujen ominaispinta-ala on yli 3 m<sup>2</sup>/g, edullisesti 6 m<sup>2</sup>/g ja erityisen edullisesti 10 m<sup>2</sup>/g.

Edullisesti, kun kuidut hierretään, ne hierretään jauhautuneisuustilaan, ilmaistuna yksikössä ° SR, joka on 30, 35 edullisesti 40 ja erityisen edullisesti 50 tai yli.

Keksinnön mukaisesti komposiittituote käsittää saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) kiteiden panosmäärän 20, edullisesti 30 ja erityisen edullisesti 40 paino-% tai yli, kiintoaineiden kokonaismäärästä.

5

Eräs tapa saada uusi komposiittituote, kuten kuvioissa 1 - 3 esitetty, koostuu hydrofiilisen luonteen omaavien kuitumateriaalien, esimerkiksi tasolle 40° SCHOPPER-RIEGLER hierrettyjen eucalyptus-selluloosakuitujen vesipohjaisen suspension  
 10 lisäämisestä sopivaan reaktoriin. Tällaista suspensiota, joka sisältää 0,1 - 30 paino-% kiintoainetta kuitujen muodossa, edullisesti 2,5 paino-%, lisätään reaktoriin sekoittaen samalla hitaasti, määrä 2 - 60 kg, riippuen halutusta PCC-suhteesta, tietäen, että nämä määrät vastaavat vastaa-  
 15 vasti PCC-panoksia 90 ja 20 paino-%, komposiittituotteen kiintoaineiden kokonaismäärästä.

Sitten reaktoriin lisätään 3 kg kalkin (kalsiumhydroksidin),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vesipohjaista suspensiota, joka sisältää 10 paino-%  
 20 kiintoainetta. Siten kalkki muodostaa kuitujen kanssa kontaktiin saatettavien  $\text{Ca}^{++}$ -ionien lähteen.

Keksinnön mukaisen menetelmän erään edullisen ominaispiirteen mukaisesti  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /kuidut-suhde, ilmaistuna kuiva-ai-  
 25 neena, vaihtelee 6:1 - 0,2:1.

Hitaasti sekoittaen seos laimennetaan sitten lopulliseen kiintoainepitoisuuteen 5 paino-% tai alle, seoksen kokonais-  
 30 painosta, edullisesti 4 % tai alle ja erityisen edullisesti luokkaa 2,5 %.

Heti kun seos on stabiloitu lämpötilassa välillä 10 ja 50 °C, esimerkiksi noin 30 °C:ssa, aloitetaan kiivas sekoittaminen liikkuvan elementin avulla, joka pyörii esimerkiksi  
 35 nopeudella välillä 100 ja 3000 r/min, erityisesti luokkaa 500 r/min, ja lisätään hiilidioksidia nopeudella 0,1 - 30 m<sup>3</sup>/h/kg kalsiumhydroksidia, edullisesti 15 m<sup>3</sup>/h/kg. Karbo-

naatti-ionit,  $\text{CO}_3^{--}$ , joiden tarkoitus on reagoida kalsiumionien,  $\text{Ca}^{++}$ , muodostuvat juuri hiilidioksidista.

- Sitten alkaa saostuminen ja johtaa kalsiumkarbonaattikiteiden muodostumiseen, jotka voidaan saada kasvamaan oksastuksella tai kidealkioiden muodostuksella suoraan kuiduille, tehden mahdolliseksi saada suuren mekaanisen lujuuden omaavan kuitu/kide-komposiitin.
- 5
- 10 Valitussa esimerkissä koeolosuhteet suosivat muodoltaan romboedristen kiteiden muodostumista. Näitä olosuhteita muuttamalla on mahdollista saada muodoltaan skalenoodrisiä kiteitä.
- 15 Reaktio jatkuu 5 - 90 min ajan, edullisesti noin 20 minuuttia, minkä aikana säädetään toisaalta pH-arvoa, joka on noin 12 reaktion alussa ja laskee pH-arvoon 7 reaktion lopussa, ja toisaalta lämpötilaa, jota pidetään noin 30 °C:ssa.
- 20 Reaktiot pysähtyvät kun kaikki kalkki on reagoinut hiilidioksidin kanssa, ts. kun pH-arvo on stabiloitunut pH-arvoon noin 7.
- Ennen reaktiota kalkin vesipohjaiseen suspensioon voidaan
- 25 lisätä kelatoivia aineita kuten etyleenidiamiinitetraetikkahappo, tai dispergoimisaineita kuten polyakryyliamidi.
- Kuten kuvioissa 1 - 3 esitetään, tekee edellä oleva menetelmä mahdolliseksi saada säännöllisiä hienojakoisia kiteitä
- 30 hyvin sidottuina selluloosamikrofibrilleihin tai suoraan niihin oksastettuina hyvällä jakaantumisella ja suositulla konsentroituimisella suurimman ominaispinta-alan vyöhykkeisiin tai vyöhykkeille. Kuvioiden 1 - 3 vertailu paljastaa tällaisen oksastuksen selluloosakuiduilla, jotka on jauhettu
- 35 40° SR:ään (ominaispinta-ala 4,5 m<sup>2</sup>/g), sisältäen kiteitä, jotka, esimerkissä, muodostavat PCC-massan noin 60 paino-%, kiintoaineen kokonaismäärästä. Kuviot 1 - 3 vastaavat valo-

kuvia, jotka on otettu pyyhkäiselektronimikroskopiolla näytteillä, jotka on kuvattu etukäteen nk. kriittisen pisteen tekniikalla.

- 5 Kriittisen pisteen vedenpoistomenetelmä koostuu seuraavan metodologian suorittamisesta:
- Vaihe no. 1: dehydratointi (ympäristön paine ja lämpötila):
- 10 Ennen vedenpoistotapahtumalle alistamista analysoitavat näytteet dehydratoidaan ensin peräkkäisillä ajoilla kasvavan konsentraation (30, 50, 70, 90, 100 %) omaavien asetoni(-tai etanoli)liuosten läpi.
- 15 - Vaihe no. 2: korvikeneste (lämpötila: 10 °C, paine: 5,0 MPa):

- Tällä tavalla valmistettu näyte lisättiin laitteen kuivaus-soluun, solun ollessa täytetty asetonilla (tai etanolilla).
- 20 Sitten suoritetaan useita peräkkäisiä pesuja korvikenesteellä (tässä tapauksessa CO<sub>2</sub>:lla) kaiken asetonin (etanolin) poistamiseksi.

- Vaihe no. 3: vedenpoisto (lämpötila: 37 °C, paine: 8,0 MPa):
- 25 Sitten rajatun alueen lämpötila kohotetaan 37 °C:seen, kohohtaen paineen 8,0 MPa:han. Täten CO<sub>2</sub> muuttuu nestetilasta kaasutilaan rajapintaa ylittämällä.

- 30 CO<sub>2</sub>-kaasun poistamisen jälkeen näyte on valmis elektronimikroskopiolla tarkkailtavaksi.

Käytetty instrumentti on CPD 030-tyyppiä, jota myy yhtiö BOIZIAU DISTRIBUTION.

35

Kuvioissa 4 - 6, verrattuna kuvioihin 1 - 3, esitetään saostuneita kiteitä, jotka ovat läheisesti sitoutuneet mikrofi-

brilleihin homogeenisemmin. Nämä kuviot vastaavat tuotteita, jotka saatiin selluloosakuiduista, tarkemmin eucalyptus-kuiduista, jotka on hierretty 60° SR:ään, ja joiden ominaispinta-ala on 6 m<sup>2</sup>/g ja jolle kiintoaineiden perusteella 60-paino-% PCC-kidealkioiden muodostuminen on tuotettu edellä kuvatulla tavalla.

Nämä kuviot 4 - 6 valmistettiin samoissa olosuhteissa ja samoilla parametreillä kuin kuviot 1 - 3.

10

Kuviot 7 - 9 vastaavat valokuvia, jotka on otettu pyyhkäisy-elektronimikroskopialla, vastaavilla suurennoksilla 1840, 5150 ja 8230, komposiittituotteista, jotka saatiin eucalyptus-kuiduista, jotka oli hierretty 95° SR:ään (ominaispinta-ala 12 m<sup>2</sup>/g).

15

Tässä tapauksessa valittiin samat toimintaolosuhteet.

Näiden hierron kolmen kasvavan tason vertailu, ts. kuvioiden 1 - 3, kuvioiden 4 - 6 ja kuvioiden 7 - 9 vastaavasti, osoittaa mikrofibrillien lukumäärän korreloivan kasvun.

20

Kuviot 10 ja 11 ovat myös valokuvia komposiitista, joka saatiin eucalyptus-kuiduista, jotka oli hierretty 95° SR:ään ja alistettu PCC-kiteistä olevan täyteaineen oksastukselle. Tämän komposiitin täyteainemäärä oli noin 85 paino-% kiintoaineen kokonaismäärästä.

25

Kuvioissa 12 - 14 esitetään menetelmän soveltaminen mäntykuituihin, jotka on hierretty 60° SR:ään (ominaispinta-ala 6,5 m<sup>2</sup>/g), joilla on aikaansaatu lopullinen PCC-kiteytys kiintoainepitoisuudella 65 paino-%.

30

Muodostuneella komposiittituotteella on samanlainen ulkonäkö kuin edellisissä esimerkeissä PCC-kiteiden rakenteen, ja-kaantumisen ja homogeenisyyden suhteen, samoin kuin näiden kiteiden muodon suhteen.

35

Kuviot 15 - 17 ovat valokuvia, suurennoksilla 1860, 5070 ja 8140, joissa esitetään komposiittituotteet, jotka on saatu pyökkikuiduista, jotka on hierretty 95° SR:ään (12 m<sup>2</sup>/g), ja joille on oksastettu PCC-kiteiden täytemäärä noin 75 paino-%  
 5 kiintoaineesta.

Kuvioissa 18 ja 19 esitetään keksinnön mukaisen komposiittituotteen edelleen eräs suoritusmuoto, joka on saatu synteettisistä kuiduista, spesifisemmin selluloosa-asetaattikuiduista, kuten sellaisista, joita yhtiö HOECHST CELANESE myy  
 10 nimellä "FIBRET". Tällainen tuote koostuu mikrofibrilleistä, joiden ominaispinta-ala on noin 20 m<sup>2</sup>/g. Näitä mikrofibrillejä käytettiin sellaisenaan eikä alistettu, ennen menetelmää, hierrolle fibrilloimalla.

15 Menetelmä suoritettiin edellä kuvatulla tavalla ja PCC-kiteiden kasvatus suoritettiin sellaisissa olosuhteissa, että komposiittituote sisälsi 60 paino-% mineraalimateriaalia, kiintoaineen perusteella.

20 Kuviot 20 - 22 ovat valokuvia, suurennoksilla 526, 1650 ja 4010, komposiittituotteesta, joka koostuu synteettisistä kuiduista kuten akryylikuidut, joita yhtiö COURTAULDS myy nimellä "APF-akryylikuidut". Tällaiset kuidut hierrettiin  
 25 VALLEY-jauhimessa niin, että niillä oli korkea fibrilloitusaste, joka vastasi ominaispinta-alaa noin 6 m<sup>2</sup>/g. Vertailuna, tällaisia kuituja, joilla on luonnollisesti jauhautuneisuustila luokkaa 13° SR, hierrettiin 17° SR:ään. Kiteytys, joka suoritettiin samoissa edellä kuvatuissa olosuhteissa, antoi lopullisen tuotteen, joka sisälsi 75 paino-%  
 30 PCC:tä, kiintoaineen kokonaispainosta, jonka kiteillä on samanlaiset muodot ja koot kuin aikaisemmissa esimerkeissä.

Kuvioiden 18 - 22 analyysi paljastaa kiteytymisen saman  
 35 yleisulkonäön kiteiden ulkonäön, jakauman ja homogeenisyyden suhteen.

Kuvioissa 23 - 25 kuvataan komposiittituotteen uusi suorit-  
tusmuoto, joka koostuu bakteeriperäisistä selluloosakuiduis-  
ta, joita yhtiö WEYERHAEUSER myy rekisteröidyllä tavaramer-  
killä "CELLULON". Nämä selluloosakuidut, joiden ominaispin-  
5 ta-ala on luokkaa 200 m<sup>2</sup>/g ja jotka esitetään paksun tahnan  
muodossa, eivät vaadi ennalta tapahtuvaa fibrillointikäsit-  
telyä mekaanisella hierrolla.

Toisaalta niitä ei tarvitse dispergoida "seka"-tyyppiä ole-  
10 van laitteen avulla (pyörimisnopeus luokkaa 1000 r/min),  
dispergoimisaineen kuten karboksimeetyyliselluloosan (CMC)  
läsnä ollessa tai puuttuessa. Tämä tuote valmistetaan ja  
sitä käytetään konsentraatioissa noin 0,4 paino-% kuiva-  
aineesta.

15 Kiteytys, joka aikaansatiin edellä kuvatuissa olosuhteissa,  
antoivat lopullisen tuotteen, joka sisälsi 72 paino-%  
PCC:tä, kiintoaineen kokonaismäärästä.

20 Kuten edellä olevasta kuvauksesta ilmenee, keksintö tekee  
mahdolliseksi tuottaa synteettisen, selluloosapohjaisen  
komposiittituotteen, joka voi sisältää mineraalimateriaalin  
suuremman tai pienemmän määrän, kuituihin suoraan kiinnitty-  
neiden kiteiden paino-%-osuuden mukaan. Tällainen tuote ei  
25 sisällä retentioapuainetta ja voidaan saada suorittamalla  
yksinkertaisen ja huokean menetelmän, jota voidaan hallita  
ilman piileviä vaikeuksia.

Tällaista komposiittituotetta voidaan käyttää raaka-aineena  
30 tuotettaessa rakennusmateriaaleja, joilla on oltava erityi-  
siä lujuus-, inerttisyys- ja syttymättömyysominaispiirteitä.  
Tällaisessa sovellutusesimerkissä, koostumuksessa läsnä ole-  
vien kuitujen alhaisesta osuudesta riippumatta, tulee mah-  
dolliseksi, kun käytetyillä kuiduilla on riittävän avoin ra-  
35 kenne, tuottaa itsesitovaa mineraalimateriaalia, jolla on  
hyvä koossapysyminen.

Rakennusmateriaalien alalla keksinnön mukainen komposiittituote voidaan valmistaa levyjen, päällysten, tiilien tai tiiliskivien ja vastaavien muotoon.

- 5 Toinen sovellutusalue on paperiteollisuus. Komposiittituotetta, vesipohjaisena suspensiona tai tahnana, jonka kiintoainepitoisuus on 40 paino-%, voidaan käyttää seoksena tavanomaisen kuitususpension kanssa paljon täyteainetta sisältävien tavanomaisten paperien valmistamiseksi. Tässä  
10 sovellutuksessa valmistetaan sitten seos, jossa on perinteisten kuitujen suspensiota ja keksinnön mukaista suspensiota, saatavien tuotteiden fysikaalisten ominaispiirteiden mukaan. Täyteaineiden retentio paperissa alkuperäiseen koostumukseen verrattuna on suurempi kuin tavanomaisesti saatu,  
15 ainakin 10 - 20 pisteeseen. Juuri tätä tarkoitetaan tämän keksinnön mielessä ilmauksella "paljon" täyteainetta sisältävä paperituote.

- Keksintö sallii myös valmistaa, märkäprosessilla, substraatteja tai verkostoja läpinäkymättömiksi tehdyistä huovikekuista, joissa on mahdollista saavuttaa suurempi mineraalitäyteaineiden osuus kuin nykyisillä tekniikoilla.  
20

- Keksintö ei rajoitu kuvattuihin ja esitettyihin esimerkkeihin, jolloin on mahdollista tehdä siihen erilaisia muutoksia keksinnön puitteista poikkeamatta.  
25



## Patenttivaatimukset

1. Uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että se koostuu kuitukiteisestä heterogeenisestä rakenteesta, joka koostuu:
- 5 - toisaalta suuresta määrästä kuituja, joilla on laajennettu ominaispinta ja hydrofiilinen luonne, ja joiden pinnalla on oleellinen määrä mikrofibrillejä, jolloin näiden mikrofibrillien halkaisija on edullisesti alle 5  $\mu\text{m}$ , ja
- 10 - toisaalta saostetun kalsiumkarbonaatin kiteistä (PCC); jotka ovat järjestäytyneet rakeiden ryhmiksi, jotka vangitsevat mikrofibrillit ja joiden pääosa on liittynyt niihin suoraan mekaanisella sidoksella.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen uusi tuote, t u n n e t t u siitä, että kuitujen ominaispinta on yli 3  $\text{m}^2/\text{g}$ , edullisesti 6  $\text{m}^2/\text{g}$  ja erityisen edullisesti 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai patenttivaatimuksen 2 mukainen uusi tuote, t u n n e t t u siitä, että käytetyt kuidut ovat hierrettyjä (fibrilloituja).
- 20 4. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että se sisältää saostetun kalsiumkarbonaatin (PCC) kiteistä olevaa täyteainetta, jota on 20, edullisesti 30 ja erityisen edullisesti 40 paino-% tai enemmän, kiitoaineiden kokonaismäärästä.
- 25 5. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että kuidut ovat selluloosakuituja.
- 30 6. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että kuidut ovat synteettisiä kuituja.

7. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että se esitetään vesipohjaisen suspension muodossa.
- 5 8. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että se esitetään tahnan muodossa.
9. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen uusi komposiittituote, t u n n e t t u siitä, että se esitetään tiiviin massan muodossa.
10. Menetelmä yhden patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisen uuden komposiittituotteen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se on tyyppiä, joka käsittää oleellisesti seuraavat vaiheet:
- mikrofibrilloitujen kuitujen saattaminen kontaktiin, vesipohjaisessa väliaineessa ja kohtuullisesti sekoittaen, kalsiumionien,  $\text{Ca}^{++}$ , kanssa, joka on lisätty kalkkina, ja
  - 20 - voimakkaasti sekoittaen, karbonaatti-ionien,  $\text{CO}_3^{--}$ , lisäämisen lisättynä epäsuorasti hiilidioksidin,  $\text{CO}_2$ , injisoimisella,
- jossa menetelmässä, ennen  $\text{CO}_2$ :n lisäämistä:
- mikrofibrilloitujen kuitujen ja kalkin suspensio laimennetaan kiintoainepitoisuuteen 5 tai alle, edullisesti 4 tai
- 25 alle, ja erityisen edullisesti luokkaa 2,5 paino-%, ja
- suspensio stabiloidaan lämpötilassa välillä 10 ja 50 °C, aikaansaamaan lopulta  $\text{CaCO}_3$ :n (PCC) kiteytymisen in situ, oleellisesti järjestäytyneenä PCC-kiteiden rakeisiksi ryhmiksi, joiden kiteiden pääosa vangitsee mikrofibrillit ja on
  - 30 liittynyt niihin suoraan mekaanisella sidoksella.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että  $\text{CO}_2$ -injektiovaiheessa suoritettu kii-
- 35 vas sekoittaminen on nopeudella välillä 100 ja 3000 r/min.

12. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisen uuden komposiittituotteen käyttö rakennusmateriaalien valmistukseen.

5 13. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisen uuden komposiittituotteen käyttö paljon täyteainetta sisältävien paperituotteiden valmistukseen.

10 14. Yhden patenttivaatimuksista 1 - 9 mukaisen uuden komposiittituotteen käyttö läpinäkymättömiksi tehtyjen huovike-substraattien valmistukseen.

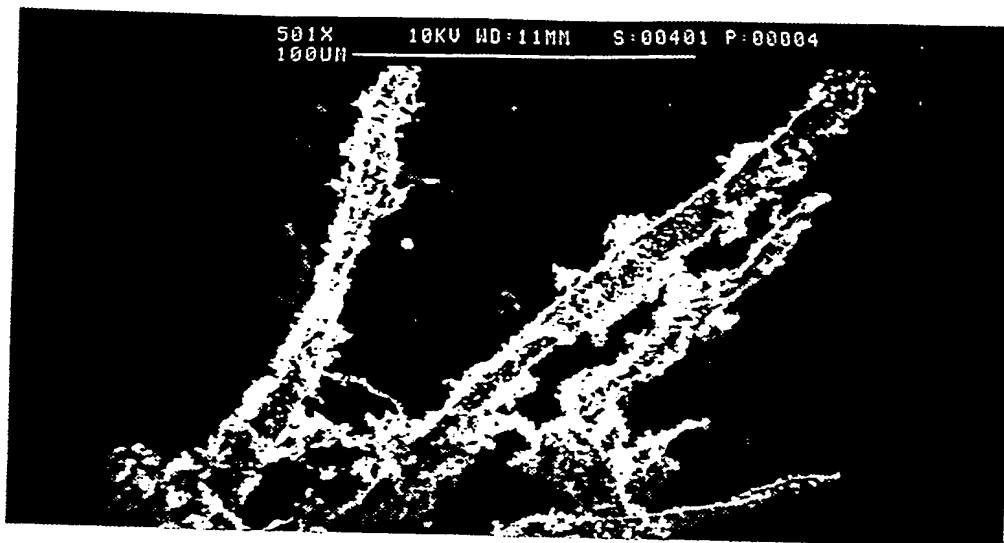


FIG.1

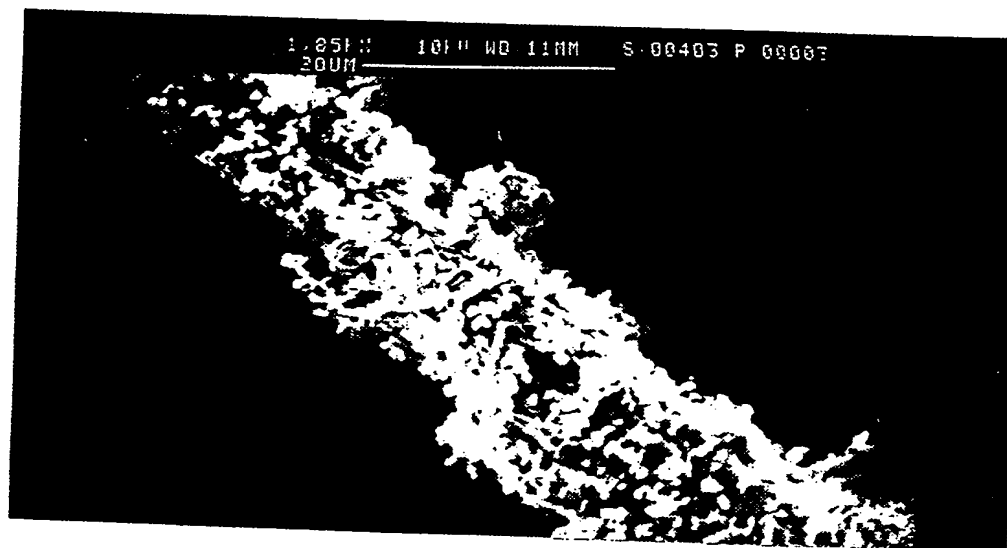


FIG.2

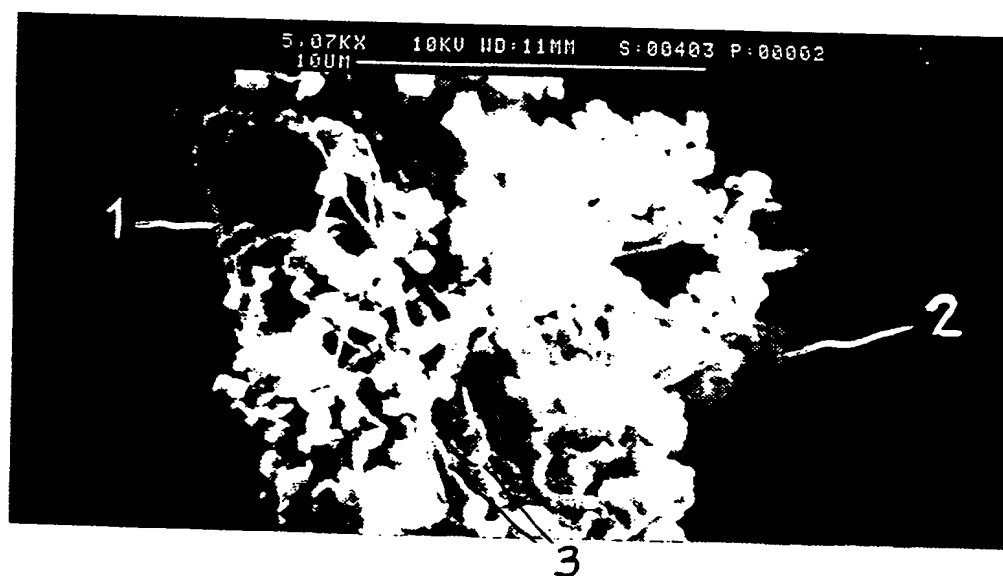
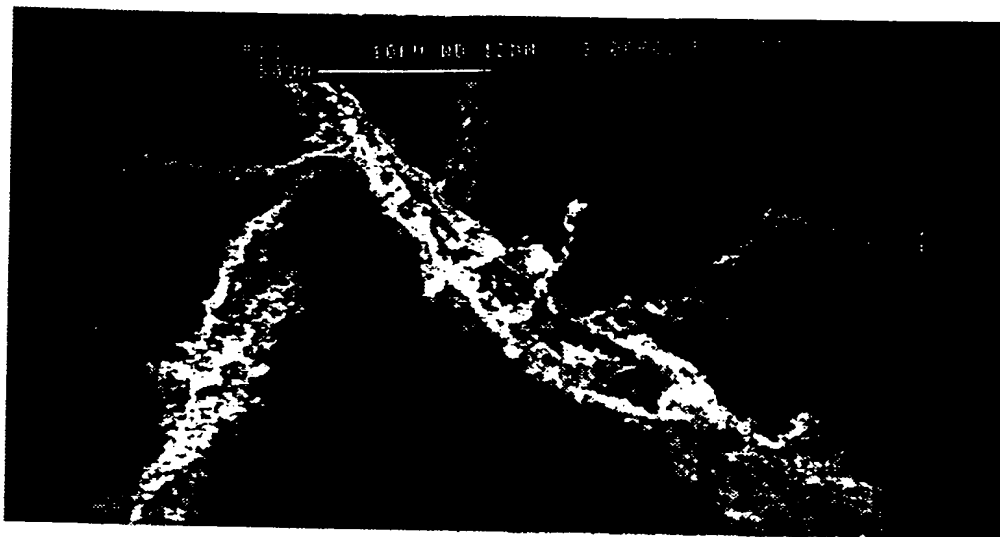
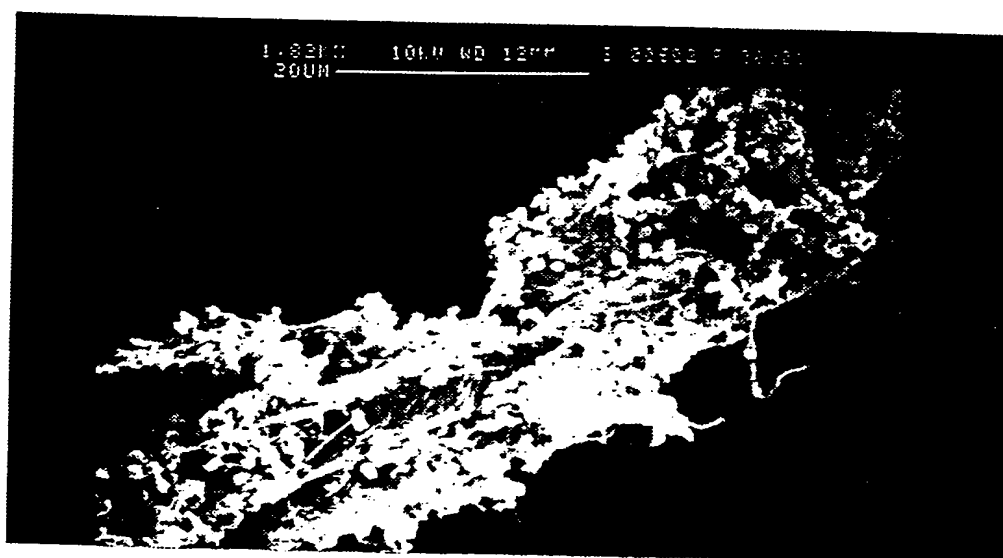


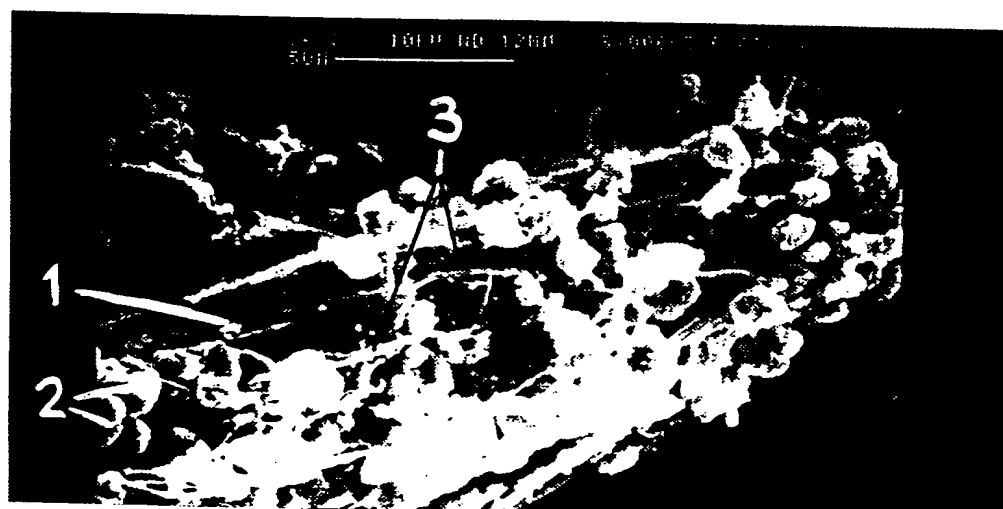
FIG.3



FIG\_4



FIG\_5



FIG\_6

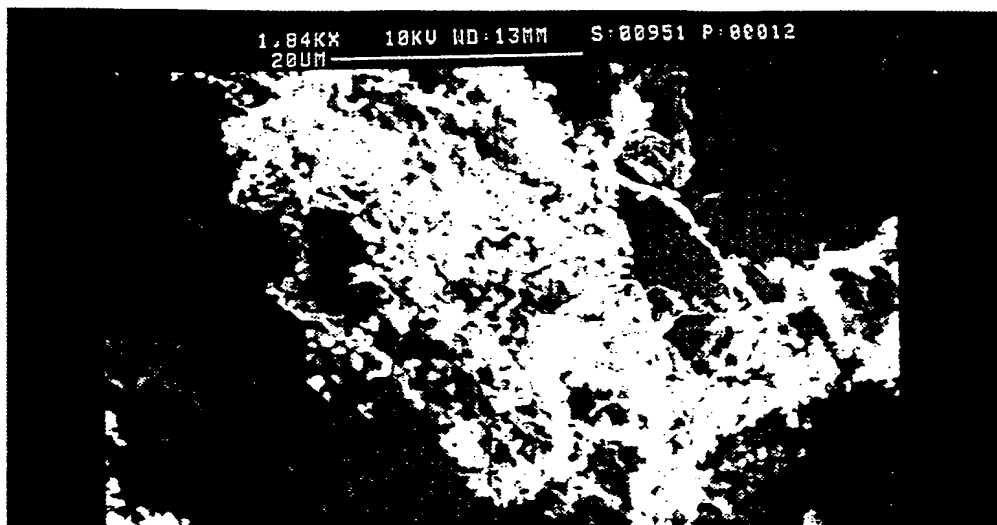


FIG.7

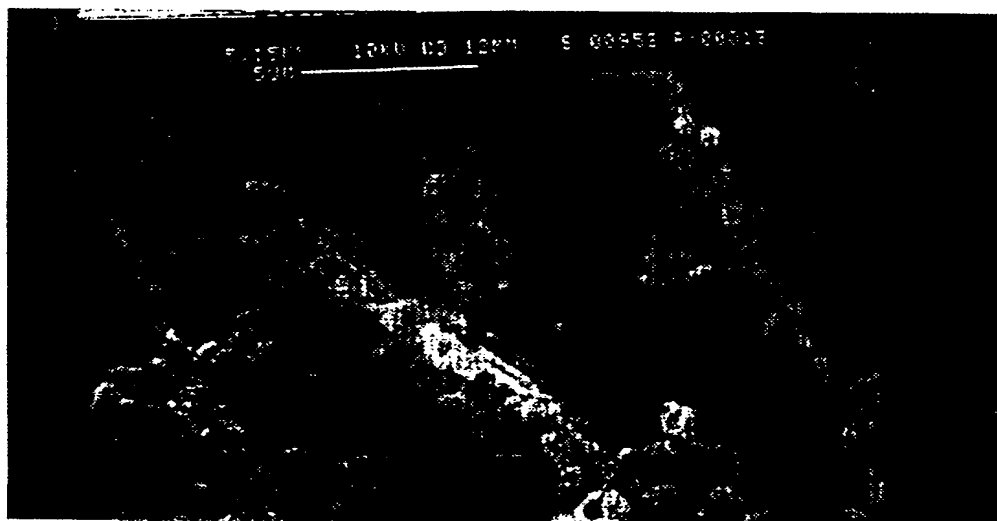


FIG.8

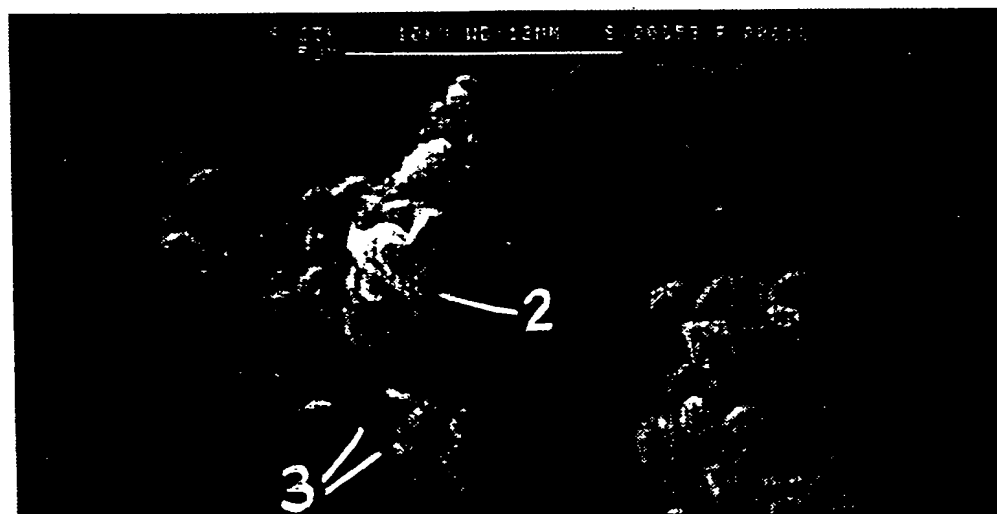


FIG.9

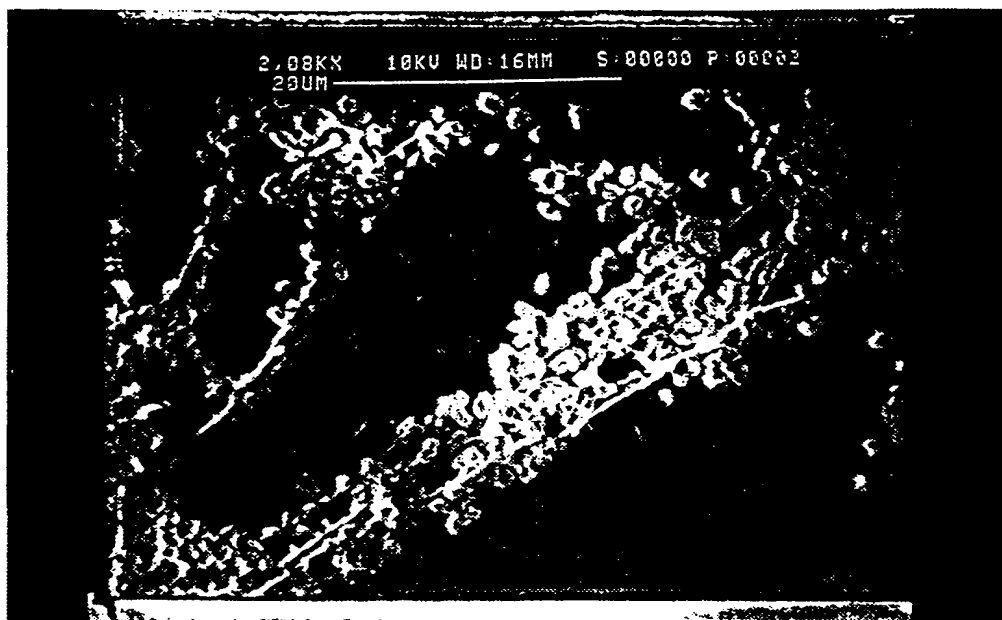


FIG.10

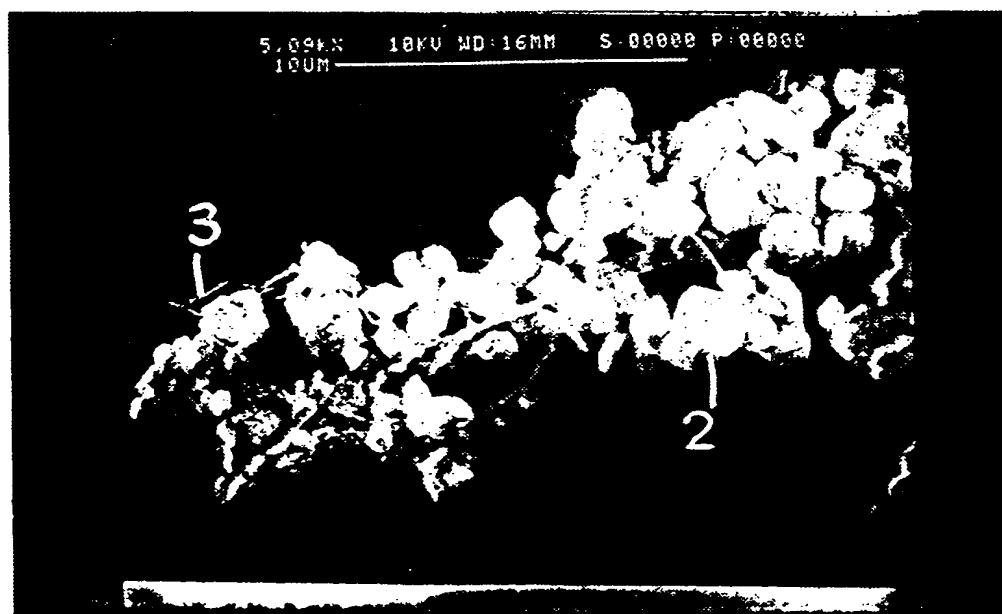


FIG.11

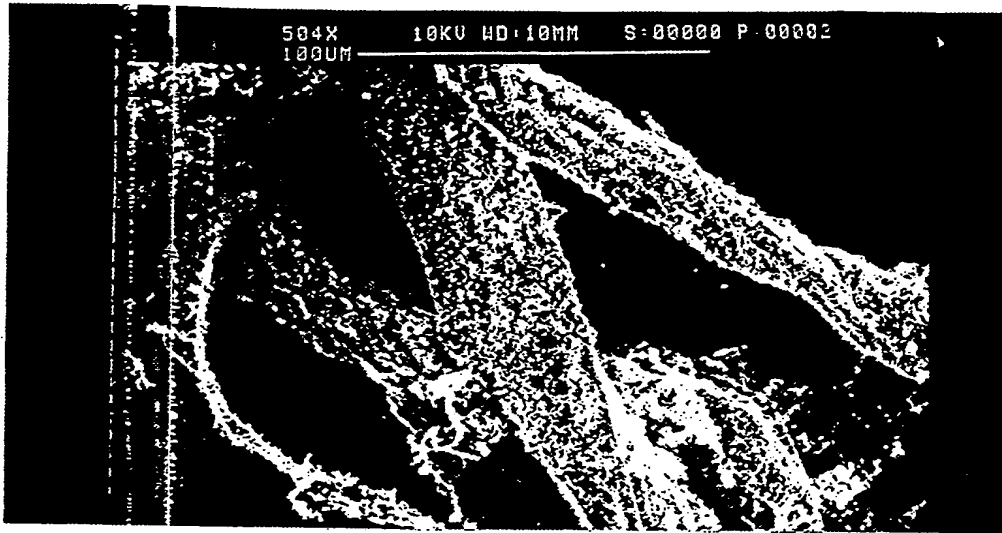


FIG.12

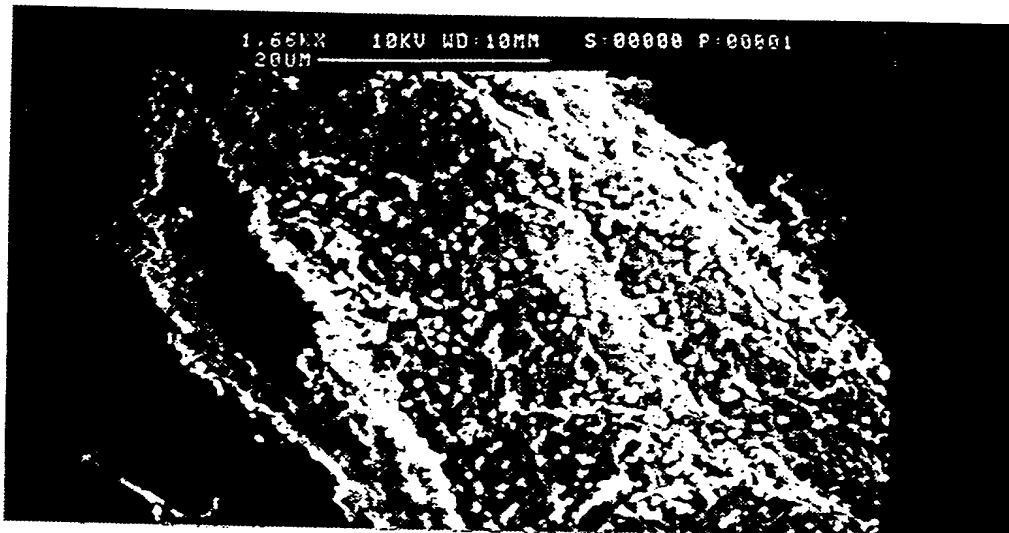


FIG.13

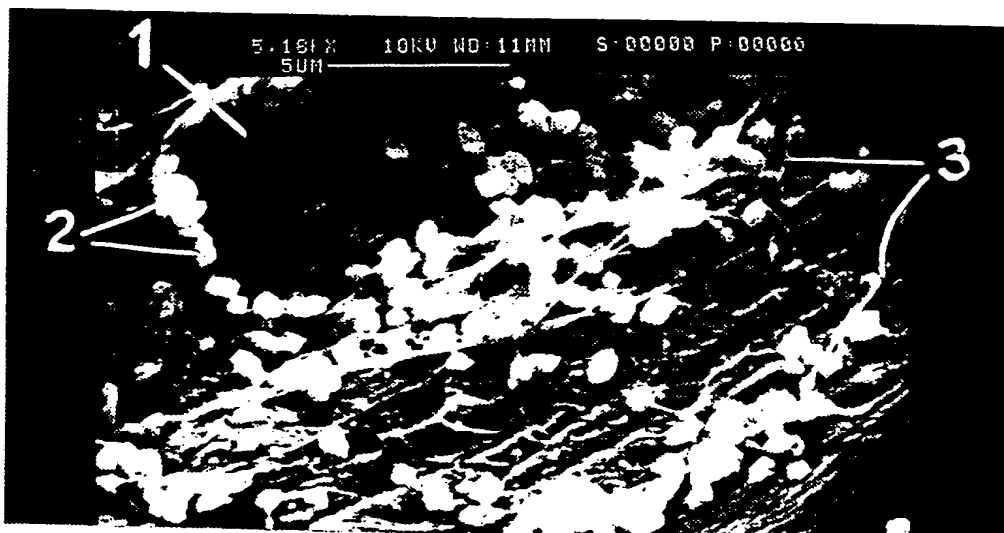


FIG.14



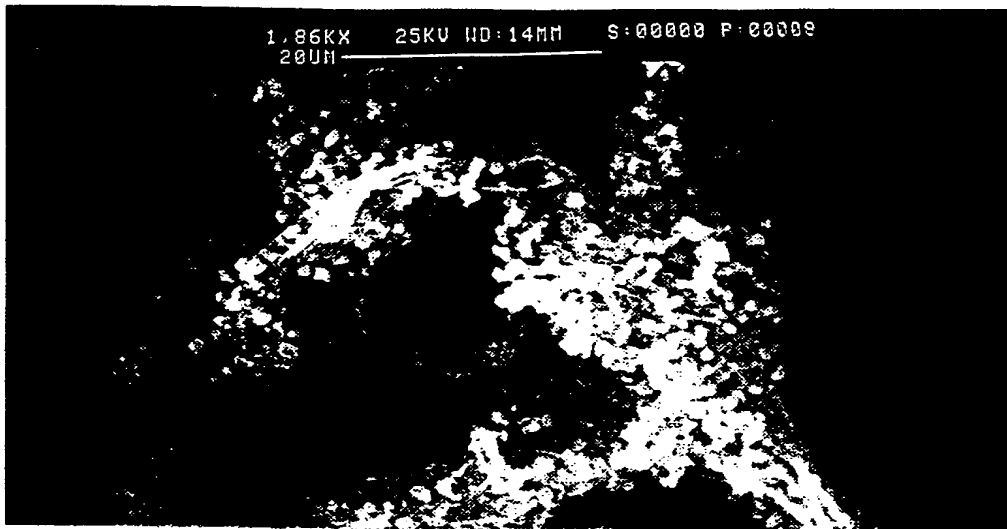


FIG.15



FIG.16

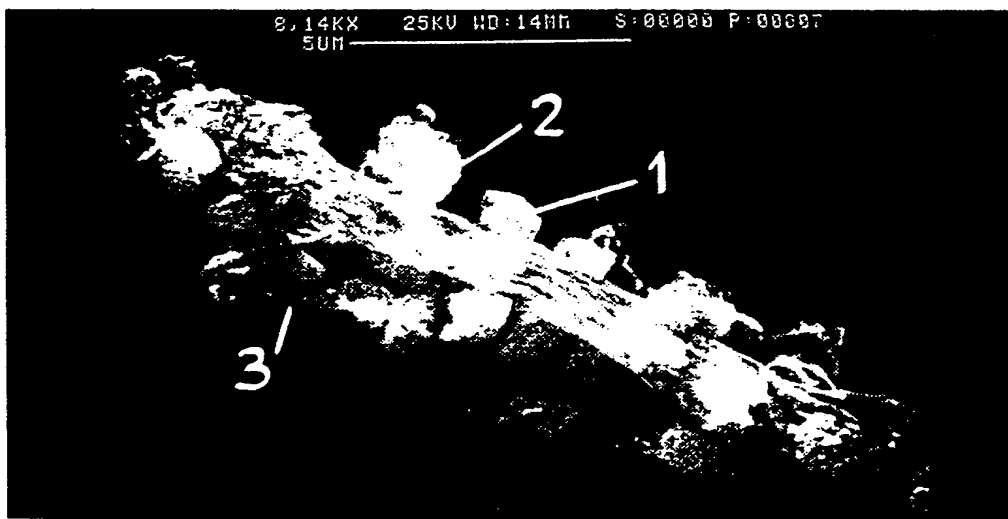


FIG.17

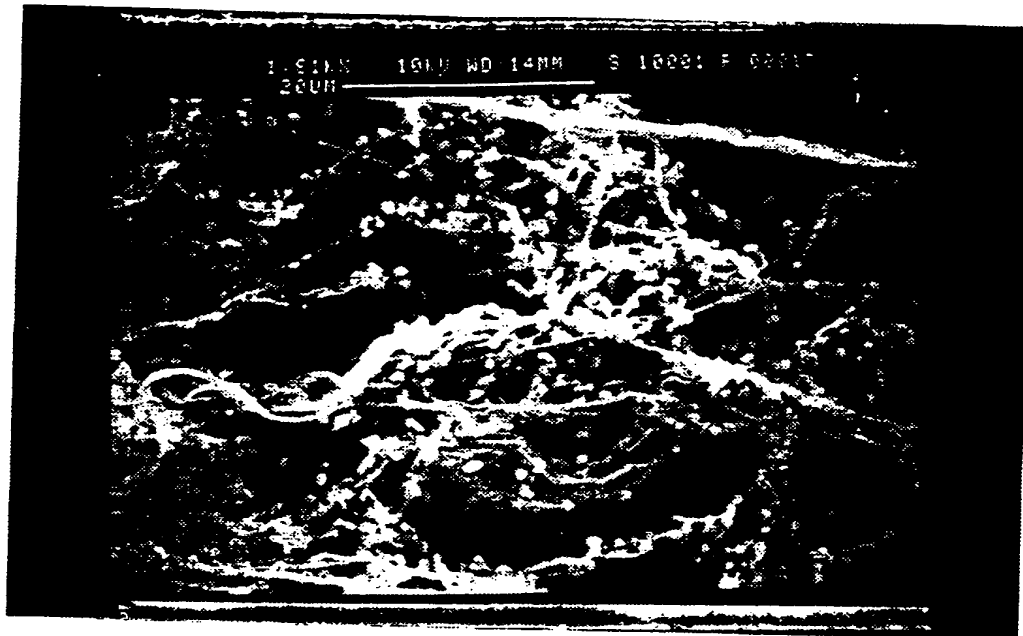


FIG.18

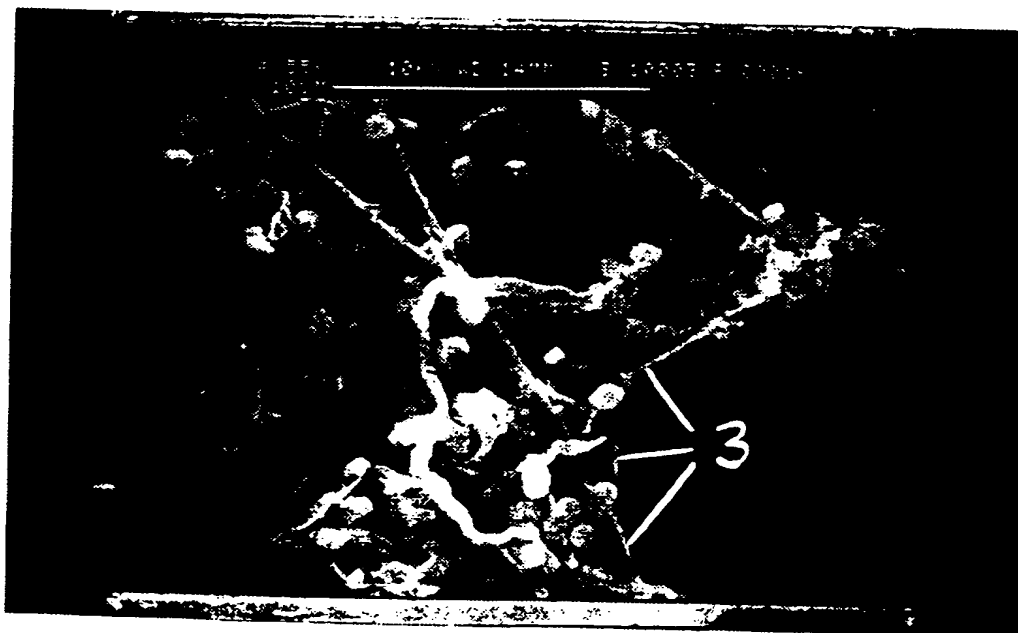
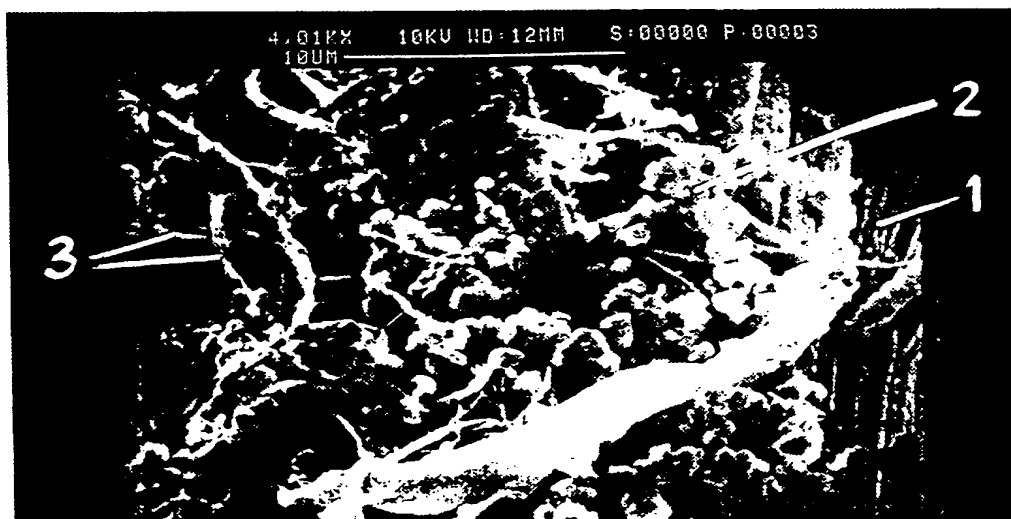
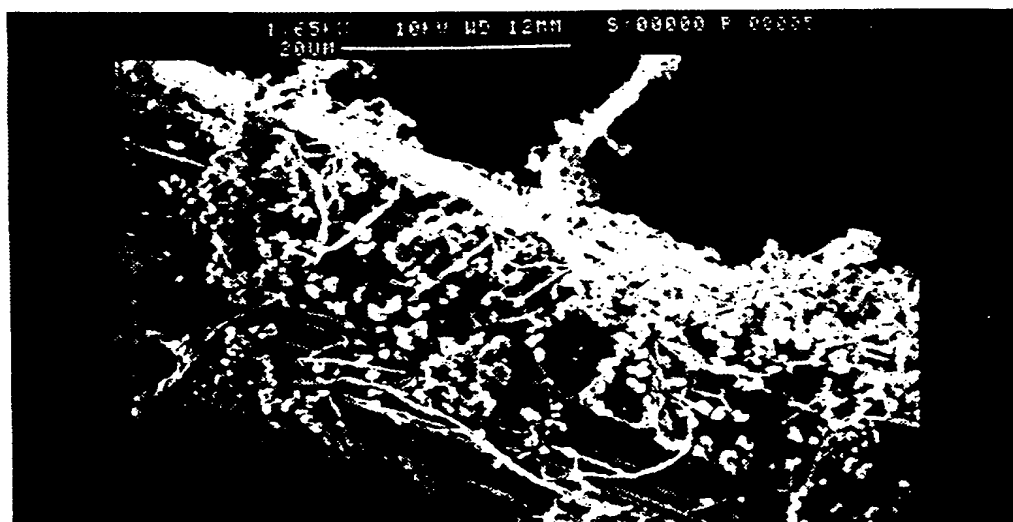
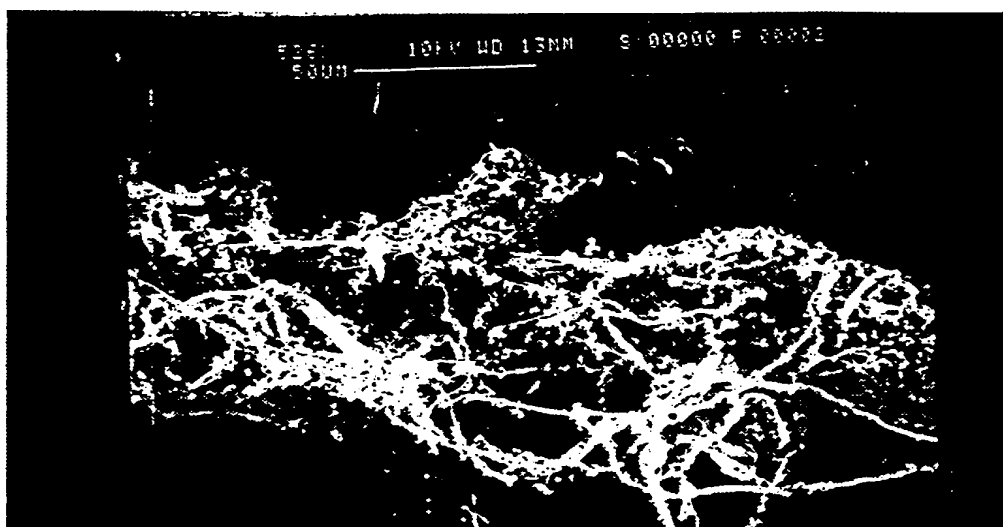


FIG.19

10000 F 00017  
200H



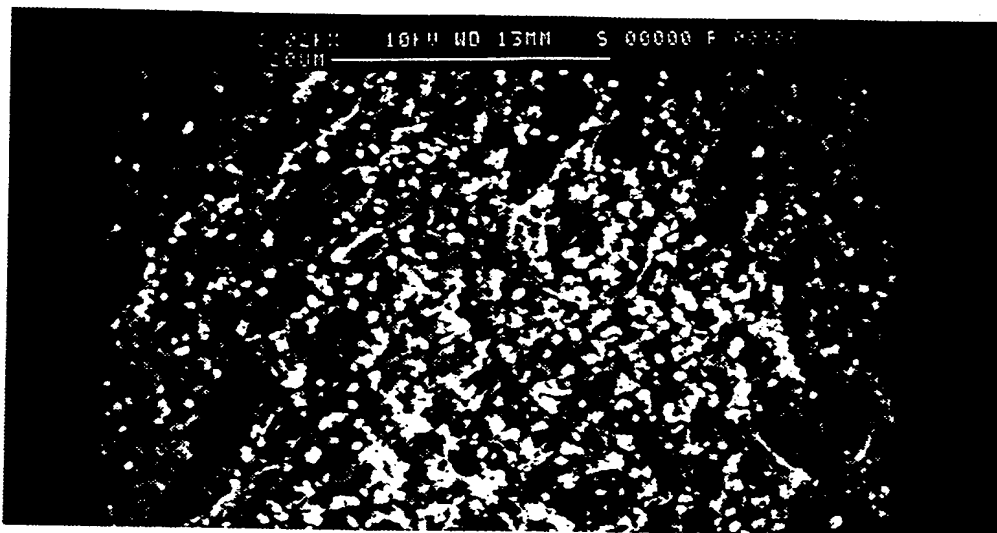


FIG.23

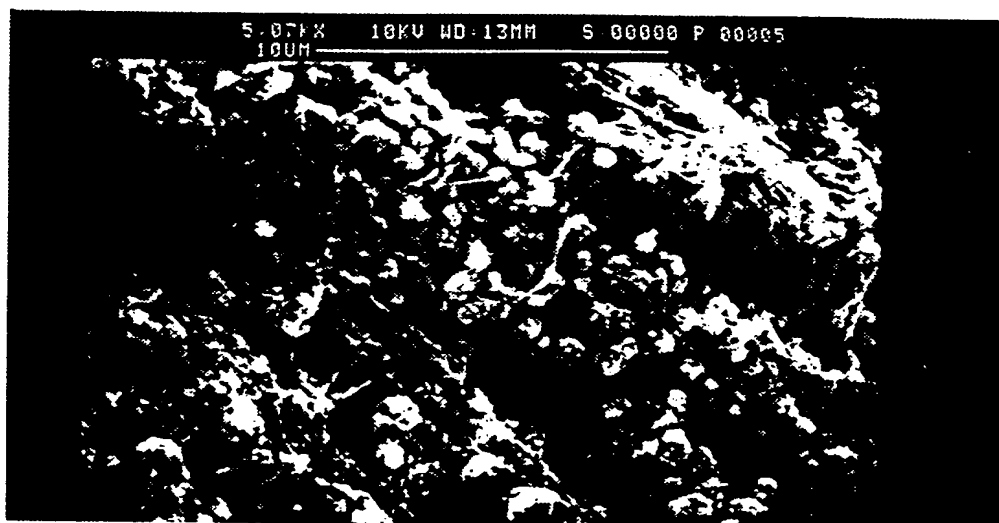


FIG.24

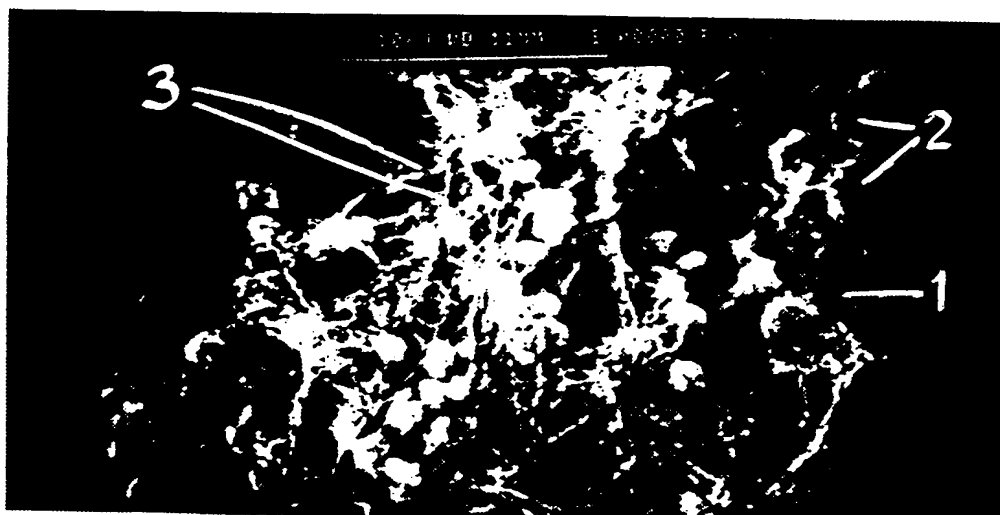


FIG.25

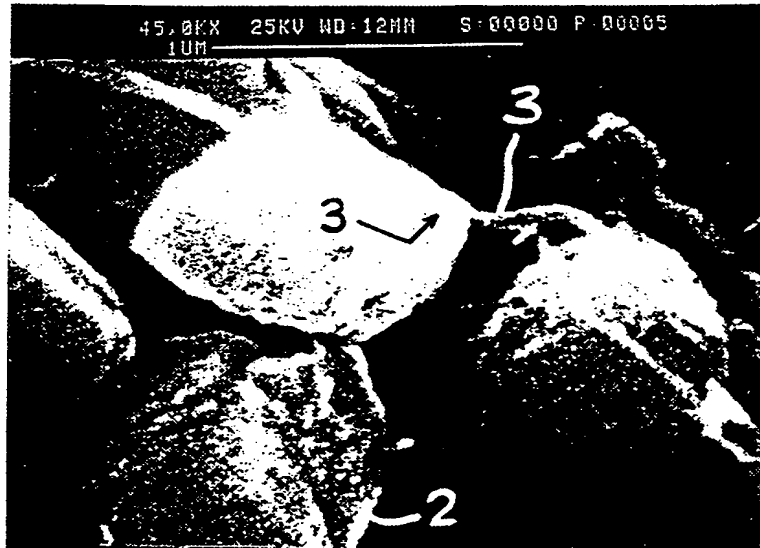


FIG.26



FIG.27

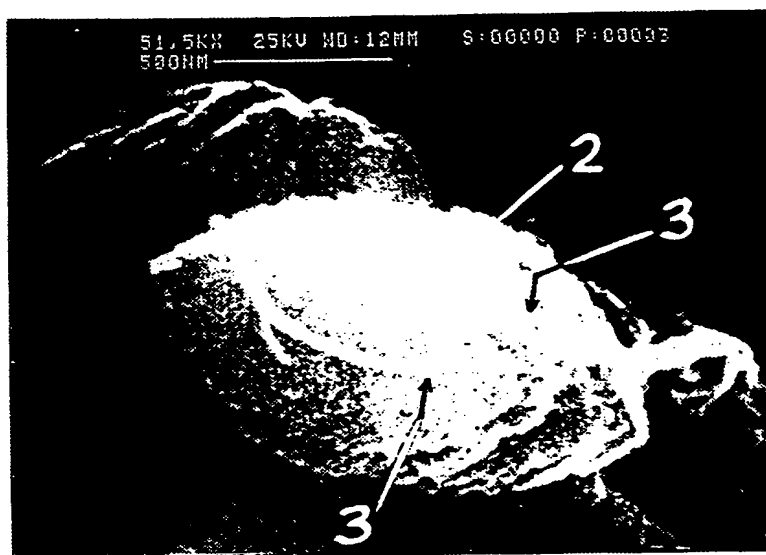


FIG.28

100000X